

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-309261

(43)公開日 平成 5 年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/10				
A 2 3 L 1/00	C	8214-4B		
		8317-4G	B 0 1 J 13/ 02	G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-49795	(71)出願人	000101215 アサマ化成株式会社 東京都中央区日本橋小伝馬町20番 3 号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 3 月14日	(72)発明者	矢嶋 瑞夫 東京都中央区日本橋小伝馬町20- 3 アサ マ化成株式会社内
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 小麦蛋白質を利用したマイクロカプセル及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 比較的安価な材料であるグルテンを利用してコンプレックスコアセルベーション法により、性能の優れたマイクロカプセルを製造する方法を提供する。

【構成】 ポリカチオン壁膜材料をポリアニオン壁膜材料とコンプレックスコアセルベーションを起こさせるマイクロカプセルの製造方法において、ポリカチオン壁膜材料として有機酸の一種又は二種以上を0.01～5.0 重量／容量%含有する 1～20容量%エタノール水溶液にて小麦蛋白質であるグルテンから抽出した抽出物を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機酸の一種又は二種以上を0.01～5.0重量／容量％含有する1～20容量％エタノール水溶液にて小麦蛋白質であるグルテンから抽出した抽出物をポリカチオン壁膜材料とし、ポリアニオン壁膜材料とコンプレックスコアセルベーションを起こさせることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】 有機酸がクエン酸、乳酸、リンゴ酸及び酢酸の一種又は二種以上である請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】 ポリアニオン壁膜材料がアラビアガム、アルギン酸ソーダ、及び寒天の一種又は二種以上である請求項1又は2記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項記載の方法により得られるマイクロカプセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来よりマイクロカプセルの製造方法としては多くのものが知られており、その一つとしてコンプレックスコアセルベーション法がある。コンプレックスコアセルベーション法は、ポリカチオンコロイドとポリアニオンコロイドの2種の水溶液を混合し、電気的なインターアクションにより相分離を生じさせて濃厚コロイド相と希薄コロイド相との二つを生じさせ、濃厚コロイド相をカプセルの壁膜として利用する方法である。即ち、両コロイド中に芯物質となるものを分散させておき、電気的なインターアクションによる相分離時に芯物質の周りに壁膜材のコンプレックスを形成させ芯物質を包み込みカプセル化させる方法である。例えば、ポリカチオンコロイドとしてゼラチン水溶液を用い、ポリアニオンコロイドとしてはアラビアガム水溶液を用いて、pH移動により電気的インターアクションを起こさせカプセル化を行っている。コンプレックスコアセルベーション法に用いられるポリカチオン壁膜材料としては上記ゼラチン以外に卵白、カゼイン、コラーゲン等両性イオンを持つ蛋白質が知られている。これらのポリカチオン壁膜材料の絶対的必要条件としては、水等の安価な溶媒に溶解することである。しかし、同じ両性イオンを持つ蛋白質の中でも比較的安全な小麦蛋白質の主体を占めるグルテンは水に不溶であると共に非常に粘性が強く壁膜材料ポリマーとしては今まで利用されていない。

【0003】 グルテンは50～70容量％エタノール水溶液により、可溶性のグリアジンと不溶性のグルテニンとに区分できる。グリアジンは50～70容量％のエタノール水溶液中では、その溶液の粘度は低く、ポリカチオン壁膜材料の条件は整えているが、周知のポリアニオン壁膜材

料であるアラビアガム等の天然ガム類は50～70容量％のエタノール水溶液中では瞬間的に沈澱又は凝固を起こしてしまい、この2つの壁膜材料の組み合わせではコンプレックスコアセルベーション法によりカプセル化は不可能であった。一方、グリアジンのみを使用し、乳化噴霧乾燥法等によりマイクロカプセルを製造する方法（特開平2-138951号公報、特願昭63-309715号）等が提案されているが、基本的にはコンプレックスコアセルベーション法を用いていないので酸化安定性のない物質の粉末化物の長期安定性に劣り、また、該製造方法では十分な安定化粉末を得るためには高濃度のエタノール中で操作を行う必要がある為に溶媒の回収装置や全装置を防爆装置とする必要性がある等の問題がある。本発明は以上の問題点を解決すると共に未利用であった小麦蛋白質を利用した新たなマイクロカプセルの製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の点に鑑み鋭意研究した結果、低エタノール濃度の水溶液に有機酸を溶解させた溶液をグルテンの抽出溶媒として用いることにより、抽出されてくるグリアジン主体の抽出液又はその乾燥物を溶解した溶液をポリカチオン壁膜材料コロイドとして利用可能であることを見出した。更に、本発明方法は従来あったグリアジン乳化噴霧乾燥法（特開平2-138951号公報、特願昭63-309715号）よりも、酸化安定性の劣る物質の酸化安定性を優れたものにする方法であることをも見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、有機酸の一種又は二種以上を0.01～5.0重量／容量％含有する1～20容量％エタノール水溶液にて小麦蛋白質であるグルテンから抽出した抽出物をポリカチオン壁膜材料とし、ポリアニオン壁膜材料とコンプレックスコアセルベーションを起こさせることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法、及び該方法により得られるマイクロカプセルに関する。

【0005】 本発明で用いる抽出溶媒は1～20容量％のエタノール水溶液、好ましくは5～10容量％のエタノール水溶液に0.01～5.0重量／容量％の有機酸、好ましくは0.2～0.5重量／容量％の有機酸を溶解したものである。有機酸としては例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸及び酢酸の一種又は二種以上、特にクエン酸が好ましく用いられる。

【0006】 本発明で用いる小麦蛋白質は常法により分離されたグルテン（生グルテン）又はその乾燥粉末（バイタルグルテン）のいずれでもよいが取扱の容易な乾燥粉末を用いることが望ましい。抽出条件としては粉末グルテンの7～10倍量の該抽出溶媒を用いて、プロペラ等の付いた抽出槽で溶液温度を20～30℃に保ちながら、1～3時間の抽出操作を行う。その後、遠心分離操作又は濾過操作等の操作により沈澱物（不溶性物）と上澄液（可溶性物）とに分離し、上澄液をそのまま使用する。

又は、乾燥後水溶液とした溶液を使用しても良い。また、上澄液の分離度合については上澄液の蒸発乾固物の70容量%エタノール水溶液の溶解物量で決定すればよい。即ち、蒸発乾固物中に70容量%エタノール水溶液溶解物が70重量%以上含まれていれば本発明方法におけるポリカチオン壁膜材料として使用できる。ただし、70重量%以下であっても目的によっては使用可能であることはいうまでもない。

【0007】尚、小麦蛋白質中に含まれている水溶性蛋白質（小麦アルブミン、グロブリン等）を用いて、本発明と同様な製造法で酸化に対して不安定な芯物質のマイクロカプセル化を行っても、グルテンを用いる場合と異なり十分に安定なマイクロカプセルを得ることはできない。

【0008】本発明で用いるポリアニオン壁膜材料としては特に限定されず、例えばアラビアガム、アルギン酸ソーダ、寒天等周知の材料の一種又は二種以上が使用される。好ましくは低粘性で溶解性の優れたアラビアガムである。壁膜材料のコロイド中の濃度は1~10重量パーセント程度がよく、ポリアニオン壁膜材料はポリカチオン壁膜材料の1/1~1/10の使用量が適当であり、好ましくは1/7~1/10がよい。

【0009】本発明方法の芯物質の対象としては水不溶性の固形粉末又は脂溶性ビタミン類（ビタミンA、D、E）、脂溶性フレーバー、色素、脂質等が挙げられる。本発明方法のコンプレックスコアセルベーションの操作方法は、ポリカチオンコロイドとして本発明方法によって抽出された抽出液（固形濃度4~9重量%）又は抽出固形物を4~9重量%になるように溶解した水溶液を、有機酸を用いて溶液のpHが3.5~4.0になるように調整し、この溶液に芯物質を入れ乳化又は分散させた後に（最終製品中の全固形物量中の20~30重量%に相当する芯物質を加える）1~10重量%のポリアニオンコロイドを加え有機酸類でpHを約3になるまで降下させコンプレックスコアセルベーションを起こさせる。コンプレックスコアセルベーションを起こした溶液はマイクロカプセル膜の硬化を必要としない場合には直接又は濃縮後、噴霧乾燥等の乾燥操作で粉末化を行うことができる。又、硬化の必要性がある場合にはミョウバン類、タンニン類、ホルマリン等の周知硬化剤で硬化することが可能である。本発明方法により、ビタミンA等酸化され易い物質の粉末化物（マイクロカプセル）は長期間空気中に暴露されても優れた酸化安定性を発揮する。また、該物質の溶液は低pH（2~4）下、高温加熱（80~120℃）下においても膜の破壊をほとんど起こさない優れたものである。

【0010】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】実施例1、比較例1

10容量%のエタノール水溶液1500mlにクエン酸5gを溶解し、粉末グルテン（蛋白質80重量%、水分10重量%、脂質1.2重量%、灰分1.0重量%）200gを入れ2時間抽出を行った。抽出液は卓上式の遠心分離機（100ml×4本）で4000rpm、30分の条件で分離を行い、上澄液をそのままポリアニオンコロイドとして用いた（固形濃度5重量%）。次いで、上澄液200gを70℃に加熱し、その中にクエン酸0.5gを入れ、pHを3.7とした。該溶液に1重量%のモノグリセライドを溶解溶解したビタミンAパルミテート（170万IU/g）4.5gを加え、ホモミキサーで2分間の高速乳化を行った。

【0012】その後、1重量%アラビアガム水溶液200gを加え低速回転のままクエン酸3gを入れ5~10分間攪拌を続けた。この溶液を噴霧乾燥機を用いて粉末とした（ビタミンA粉末①）。又、上記上澄液の一部を乾燥し粉末としたものを5%濃度となるように水で溶解し、クエン酸0.5gを入れpH3.7とした溶液を用い、上記と同様な操作でビタミンAの粉末を得た（ビタミンA粉末②）。

【0013】次に下記の如くして比較品を製造した。粉末グルテン10gを、クエン酸1gを溶解した10%エタノール200gに分散し、1%モノグリセライド含有ビタミンAパルミテート4.5gを加え上記と同様にビタミンAの粉末を得た（ビタミンA粉末③）。小麦水溶性蛋白質（蛋白質82重量%、アルブミン、グロブリン主体、水分6.0重量%、脂質8.0重量%、灰分4.0重量%）10gとアラビアガム2gを400mlの水に溶解し、加熱後1%モノグリセライド含有ビタミンAパルミテート4.5gを加え上記と同様にビタミンAの粉末を得た（ビタミンA粉末④）。70容量%エタノール水溶液でグルテンよりグリアジンを抽出し、特開平2-138951号公報の特許請求の範囲第8項（実施例1、比較例1）の方法（乳化噴霧乾燥法）でビタミンA粉末を得た（ビタミンA粉末⑤）。ビタミンA粉末①~②とビタミンA粉末③~⑤

（比較例）を50℃のオープン内に保存し、ビタミンAの消長を経時的に定量し、保存試験前のビタミンA量を100%として残存率の経時変化を測定した。結果を図1に示す。この結果より本発明方法により得られたビタミンA粉末は、従来の方法あるいは小麦中の他の蛋白質より得られたビタミンA粉末よりはるかに安定であることが確認された。

【0014】実施例2、比較例2

実施例1で試作したビタミンA粉末①~②と比較例1のビタミンA粉末③~⑤を10重量%となるような水溶液を作り、クエン酸を添加して溶液のpHが3.0±0.2となるように調整した。該溶液を試験管に10ml分注したものを120℃で5分加熱、80℃で60分加熱、50℃で60日保存の各条件で熱安定性を試験した。試験結果は表1に示す。この結果より本発明方法により得られたマイクロカプセルは従来の方法又は他の小麦蛋白質より得られたマイク

ロカプセルよりもはるかに熱安定性があることが確認された。

＊【0015】

＊【表1】

ビタミンA粉末	①	②	③	④	⑤
120℃ 5分	分離なし	分離なし	完全分離する	完全分離する	多少分離を起こす
80℃ 60分	分離なし	分離なし	分離を起こす	完全分離する	殆ど分離を起こさない
50℃ 60日	分離なし	分離なし	2日で分離が始まる	1日で分離が始まる	35日頃より分離が始まる

【0016】

【発明の効果】以上説明したように本発明は従来ではできなかった小麦蛋白質中のグルテンを利用し、コアセルベーション法によるマイクロカプセルを製造することが可能となった。また、グルテンを利用できるので安価で量的安定性のあるマイクロカプセルを製造可能とすると同時に、低コストでの大量生産を可能とし、更に、本発明方法によるマイクロカプセルは未硬化物でも低pH (pH: 2~3) 下、低pH下での高温加熱 (80~120℃: 60分 ※

※分~5分) にも耐えうるマイクロカプセルを可能とした。本発明方法によるマイクロカプセル原料は所望により使用する硬化剤の一部を除き、全ての原料が食品素材又は食品添加物より構成されているので食用はもとより広範囲の利用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1、比較例1のビタミンA粉末の加熱安定性を示すグラフである。

【図1】

